

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 0 818 437 A1**

(12)

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:  
**14.01.1998 Bulletin 1998/03**

(51) Int Cl.<sup>6</sup>: **C07C 219/08, C07C 213/08**

(21) Numéro de dépôt: **97401497.9**

(22) Date de dépôt: **26.06.1997**

(84) Etats contractants désignés:  
**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU NL  
PT SE**

(30) Priorité: **08.07.1996 FR 9608477**

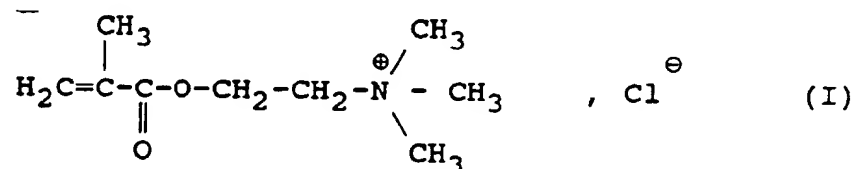
(71) Demandeur: **ELF ATOCHEM S.A.  
92800 Puteaux (FR)**

(72) Inventeur: **Riondel, M. Alain  
57600 Forbach (FR)**

(74) Mandataire: **Rieux, Michel  
ELF ATOCHEM S.A.,  
Département Propriété Industrielle,  
4, Cours Michelet,  
La Défense 10,  
Cédex 42  
92091 Paris la Défense (FR)**

(54) **Procédé de fabrication de solutions aqueuses de sels d'ammonium quaternaire insaturés**

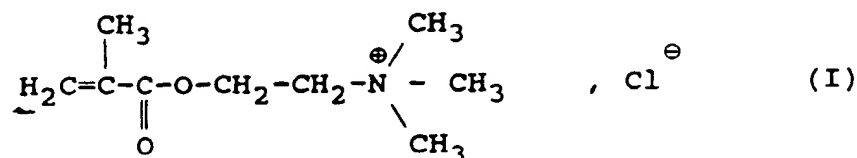
(57) Procédé de fabrication d'une solution aqueuse du sel d'ammonium quaternaire insaturé, répondant à la formule (I) suivante :



par réaction, sous pression et en présence d'eau, du méthacrylate de N,N-diméthylaminoéthyle avec CH<sub>3</sub>-Cl, caractérisé par le fait qu'il est conduit en présence de sel pentasodique de l'acide diéthylène triamine pentaacétique.

## Description

La présente invention porte sur la fabrication d'une solution aqueuse du sel d'ammonium quaternaire insaturé, répondant à la formule (I) suivante :

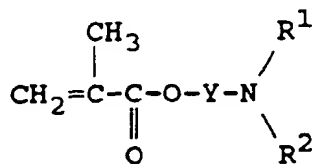


par réaction, en présence d'eau, du méthacrylate de N,N-diméthylaminoéthyle avec  $\text{CH}_3\text{-Cl}$  comme agent quaternisant.

Les solutions aqueuses de ce sel (I) sont utilisées pour préparer des polymères destinés à servir de floculants dans le traitement des eaux.

A l'heure actuelle, on est contraint de conduire le procédé ci-dessus à la pression atmosphérique, car la synthèse sous pression conduit à un produit instable thermiquement. Cependant, le procédé actuel sous pression atmosphérique présente le désavantage d'utiliser un excès de  $\text{CH}_3\text{-Cl}$  plus important - dont la conséquence directe est un rejet gazeux de  $\text{CH}_3\text{-Cl}$  plus important - que si la synthèse était effectuée sous pression.

Par ailleurs, un procédé de préparation du sel (I) sous pression est connu par la demande de brevet japonais J 5 76-103 185. Conformément à ce procédé connu, une solution aqueuse à 50-80% (pp) d'un (méth)acrylate de formule :



dans laquelle :

- Y représente un groupe alkylène inférieur ou hydroxyalkylène inférieur ; et
- $\text{R}^1$  et  $\text{R}^2$  représentent chacun indépendamment un groupe alkyle inférieur

est amenée en contact avec un halogénure d'alkyle ou d'alkaryle pour quaterniser le méthacrylate ci-dessus. Le seul exemple illustrant cette quaternisation est effectué avec addition de chlorure de méthyle sous une pression maximale de 4,5 bars, à une température de 25-30°C. En dehors de l'inconvénient indiqué ci-dessus concernant le rejet du chlorure de méthyle en excès, ce procédé conduit à une hydrolyse importante du composé de départ, par exemple du méthacrylate de N,N-diméthylaminoéthyle en acide méthacrylique, cette réaction parasite étant favorisée par le mode d'introduction du méthacrylate de N,N-diméthylaminoéthyle et de l'eau qui sont ajoutés déjà mélangés et en début de réaction. Cette présence d'acide méthacrylique dans la solution aqueuse finale dégrade la qualité analytique de celle-ci, et, peut, dans certaines applications, avoir une influence néfaste sur sa valeur d'usage en polymérisation.

La présente invention a pour but de remédier aux inconvénients précités.

De façon surprenante, la Société déposante a maintenant découvert que le procédé sous pression pouvait conduire à un produit thermiquement stable, à la condition qu'il soit effectué en présence d'un composé particulier.

La présente invention a donc d'abord pour objet un procédé de fabrication d'une solution aqueuse du sel d'ammonium quaternaire insaturé de la formule (I) telle que définie ci-dessus, par réaction, en présence d'eau, du méthacrylate de N,N-diméthylaminoéthyle avec  $\text{CH}_3\text{-Cl}$  comme agent quaternisant, ledit procédé étant conduit sous pression, caractérisé par le fait qu'il est conduit en présence de sel pentasodique de l'acide diéthylène triamine pentaacétique.

On introduit le sel pentasodique de l'acide diéthylène triamine pentaacétique généralement à raison de 1 à 100 ppm, de préférence, de 5 à 30 ppm par rapport à la solution aqueuse de sel (I).

Ledit sel pentasodique est préférentiellement introduit au début de la réaction.

D'une manière générale, ledit sel pentasodique est ajouté sous la forme d'une solution aqueuse, car il est principalement disponible sous cette forme. Ainsi, ledit sel pentasodique, commercialisé sous la dénomination VERSENX 80, se présente sous la forme d'une solution aqueuse à 40% en poids environ.

La réaction selon l'invention est généralement conduite sous une pression de 2 à 9 bars, de préférence de 3 à 6

bars, et à une température de 35 à 65°C, en particulier de 40 à 55°C.

La réaction selon l'invention est par ailleurs conduite avec un rapport molaire de  $\text{CH}_3\text{-Cl}$  au méthacrylate de N,N-diméthylaminoéthyle qui est généralement de 1 à 1,1, de préférence de 1,01 à 1,05.

En outre, au moins un stabilisant, choisi notamment parmi le 3,5-ditert.-butyl-4-hydroxytoluène, l'éther méthylique d'hydroquinone, l'hydroquinone, le catéchol, le tert.-butyl catéchol et leurs mélanges, est avantageusement associé au méthacrylate de N,N-diméthylaminoéthyle dès le début de la réaction, à raison de 50 à 2000 ppm, de préférence de 100 à 1000 ppm, par rapport à la solution aqueuse de sel (I).

Une mise en oeuvre particulièrement préférée du procédé selon l'invention est la suivante :

- (a) dans un réacteur fermé, qui contient le méthacrylate de N,N-diméthylaminoéthyle et le sel pentasodique de l'acide diéthylène triamine pentaacétique et qui a été pressurisé par de l'air de 1 à 3 bars, on introduit en continu, à la température de 40 - 55°C, 5 à 15% de la quantité pondérale nécessaire à la réaction de  $\text{CH}_3\text{-Cl}$ ;
- (b) ensuite, on ajoute en continu, à la température de 45 - 55°C, l'eau et le reste de  $\text{CH}_3\text{-Cl}$  jusqu'à l'obtention de la concentration souhaitée en sel (I) dans l'eau, la pression en fin de réaction pouvant atteindre 6 - 9 bars ; puis
- (c) on dépressurise le réacteur et, après retour à la pression atmosphérique, on élimine le  $\text{CH}_3\text{-Cl}$  résiduaire par exemple par strippage à l'air.

Les solutions sont à des concentrations notamment d'environ 50 à 85% en poids de sel quaternaire (I) dans l'eau.

Les exemples qui vont suivre, donnés à titre indicatif, permettent de mieux comprendre l'invention. Dans ces exemples, les pourcentages indiqués sont des pourcentages en poids, et les abréviations suivantes ont été utilisées :

- MADAME : méthacrylate de diméthylaminoéthyle
- MADQUAT MC 75 : solution aqueuse de chlorure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium à 75%
- EMHQ : éther méthylique de l'hydroquinone
- VERSENEX 80 : sel pentasodique de l'acide diéthylène triamine penta acétique.

#### EXEMPLE 1 : Préparation de MADQUAT MC 75

Dans un réacteur en verre de 1 l, spécialement conçu pour tenir la pression (pression de service de  $1,2 \times 10^6$  Pa (12 bars), pression d'épreuve de  $6 \times 10^6$  Pa (60 bars)), équipé d'un agitateur spécifique gaz-liquide, d'une spire de refroidissement, d'une sonde de température et d'un manomètre, ainsi que d'une soupape de sécurité, on charge 0,0083 g de VERSENEX 80 (solution aqueuse à 40% de matières actives), et 471 g de MADAME stabilisé à 800 ppm d'EMHQ. Le réacteur est fermé, puis pressurisé avec 1 bar d'air.

Pour conduire la réaction de quaternisation du MADAME, on utilise 159 g de  $\text{CH}_3\text{-Cl}$  et 207,5 g d'eau, les conditions opératoires étant :  $[\text{CH}_3\text{Cl}]/[\text{MADAME}] = 1,05$ , et valeur moyenne du rapport de débit d'injection  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{Cl}$  (en g/h) = 0,7.

Le milieu est porté à 47°C et on commence à introduire  $\text{CH}_3\text{-Cl}$  liquide à un débit de 40 g/h. Lorsque 10% de la totalité du chlorure de méthyle ont été introduits (soit 16 g), on commence à ajouter l'eau à un débit de 28 g/h, tout en poursuivant l'introduction du restant de chlorure de méthyle.

La durée totale d'introduction du  $\text{CH}_3\text{-Cl}$  est de 4 heures, celle de l'eau, de 7 heures. En fin de réaction, lorsque l'ajout d'eau est fini, la pression atteint  $6 \times 10^5$  Pa (6 bars). Le réacteur est alors dépressurisé progressivement, tout en introduisant un débit d'air, de façon à avoir un rapport gaz résiduaire/gaz entrant égal à 1 (durée : 1 heure). Après retour à la pression atmosphérique, le  $\text{CH}_3\text{-Cl}$  résiduaire est ensuite éliminé à chaud par strippage à l'air (durée - 30 minutes). On obtient ainsi 818 g de MADQUAT MC 75.

Les résultats en termes de stabilité au stockage sont rassemblés dans le Tableau 1 ci-dessous. Le test de stabilité consiste à immerger dans un bain d'huile à 92°C des tubes à essai fermés et remplis à 80% avec le produit à tester. La stabilité est appréciée en mesurant la durée avant polymérisation.

#### EXEMPLE 2

On a reproduit l'Exemple 1. Les résultats sont également rapportés dans le Tableau 1.

#### EXEMPLE 3 (Comparatif)

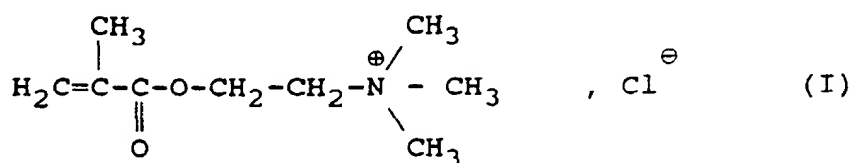
On a reproduit l'Exemple 1, mais sans VERSENEX 80. Les résultats sont également rapportés dans le Tableau 1.

Tableau 1

Exemple	Quantité de VERSENEX 80 par rapport au produit final (ppm)	Stabilité (heures)
1	10	162
2	10	168
3 (comparatif)	sans	2

## R revendications

1. Procédé de fabrication d'une solution aqueuse du sel d'ammonium quaternaire insaturé, répondant à la formule (I) suivante :



par réaction, sous pression et en présence d'eau, du méthacrylate de N,N-diméthylaminoéthyle avec  $\text{CH}_3\text{-Cl}$  comme agent quaternisant, caractérisé par le fait qu'il est conduit en présence de sel pentasodique de l'acide diéthylène triamine pentaacétique.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'on introduit le sel pentasodique de l'acide diéthylène triamine pentaacétique à raison de 5 à 30 ppm par rapport à la solution aqueuse de sel (I).
3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé par le fait qu'on introduit le sel pentasodique de l'acide diéthylène triamine pentaacétique au début de la réaction.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait qu'on introduit le sel pentasodique de l'acide diéthylène triamine pentaacétique sous la forme d'une solution aqueuse.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que l'on conduit la réaction sous une pression de 2 à 9 bars, en particulier de 3 à 6 bars.
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que l'on conduit la réaction à une température de 35 à 65°C, en particulier de 40 à 55°C.
7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait que l'on conduit la réaction avec un rapport molaire du  $\text{CH}_3\text{-Cl}$  au méthacrylate de N,N-diméthylaminoéthyle de 1 à 1,1, de préférence de 1,01 à 1,05.
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé par le fait qu'au moins un stabilisant, choisi notamment parmi le 3,5-ditert.-butyl-4-hydroxytoluène, l'éther méthylique de l'hydroquinone, l'hydroquinone, le catéchol, le tert.-butyl catéchol et leurs mélanges, est associé au méthacrylate de N,N-diméthylaminoéthyle dès le début de la réaction, à raison de 50 à 2000 ppm, de préférence de 100 à 1000 ppm, par rapport à la solution aqueuse de sel (I).
9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé par le fait que :
  - (a) dans un réacteur fermé, qui contient le méthacrylate de N,N-diméthylaminoéthyle et le sel pentasodique de l'acide diéthylène triamine pentaacétique et qui a été pressurisé par de l'air de 1 à 3 bars, on introduit en continu, à la température de 40 - 55°C, 5 à 15% de la quantité pondérale nécessaire à la réaction de  $\text{CH}_3\text{-Cl}$  ;
  - (b) ensuite, on ajoute en continu, à la température de 45 - 55°C, l'eau et le reste de  $\text{CH}_3\text{-Cl}$  jusqu'à l'obtention

## EP 0 818 437 A1

de la concentration souhaitée en sel (I) dans l'eau, la pression en fin de réaction pouvant atteindre 6 - 9 bars :  
puis

(c) on dépressurise le réacteur et, après retour à la pression atmosphérique, on élimine le  $\text{CH}_3\text{-Cl}$  résiduaire par exemple par strippage à l'air.

5

10. Solutions aqueuses obtenues par le procédé tel que défini à l'une des revendications 1 à 9.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Office européen  
des brevets

## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande  
EP 97 40 1497

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 006, no. 202 (C-129), 13 Octobre 1982 & JP 57 109747 A (SANYO KASEI KOGYO KK), 8 Juillet 1982, * abrégé *	1,3	C07C219/08 C07C213/08
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 097 (C-1167), 17 Février 1994 & JP 05 295011 A (KURARAY CO LTD), 9 Novembre 1993, * abrégé *	1,3	
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 006, no. 202 (C-129), 13 Octobre 1982 & JP 57 109749 A (SANYO KASEI KOGYO KK), 8 Juillet 1982, * abrégé *	1,3	
X,D	DATABASE WPI Section Ch, Week 7643 Derwent Publications Ltd., London, GB: Class A14, AN 76-80482X XP002026796 & JP 51 103 185 A (MITSUBISHI CHEM IND KK) , 12 Septembre 1976 * abrégé *	10	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6) C07C
X	EP 0 329 512 A (NORSOLOR SA) 23 Août 1989 * abrégé *	10	
A	FR 2 706 453 A (ATOCHM ELF SA) 23 Décembre 1994 * le document en entier *	1,8	
-/-			
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche BERLIN		Date d'achèvement de la recherche 11 Août 1997	Examinateur Rufet, J
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		I : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cite pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

FPO FORM 150 (01/92) (P0402)



Office européen  
des brevets

## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 97 40 1497

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Categorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 007, no. 118 (C-167), 21 Mai 1983 & JP 58 037058 A (SUMITOMO KAGAKU KOGYO KK), 4 Mars 1983, * abrégé *	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Titre de la recherche BERLIN		Date d'achèvement de la recherche 11 Août 1997	Examineur Rufet, J
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		I : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons S : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

Form 1001 (01/92) (P)

